

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-188213

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

---

(51)Int.Cl. H01F 1/08  
G22C 19/00  
G22C 38/00  
H01F 1/053

---

(21)Application number : 11-292932 (71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 14.10.1999 (72)Inventor : UCHIDA KIMIO  
KAWADA TSUNEHIRO

---

(30)Priority

Priority number : 10307841 Priority date : 14.10.1998 Priority country : JP

---

(54) R-T-B SINTERED PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an R-T-B sintered type permanent magnet of high performance which is suitable for a use requiring high Br and high (BH)max.

SOLUTION: This R-T-B sintered type permanent magnet (R is at least one kind of rare earth element containing Y and necessarily contains at least one kind of heavy rare earth element selected from among a group composed of Dy, Tb and Ho, and T is Fe or Fe and Co) has a composition, where R: 28-33 wt.%, B: 0.5-2 wt.% and residue is practically composed of T and unavoidable impurities. The R-T-B sintered type permanent magnet has a texture containing first R2T14B type main phase crystal grains, where the concentration of heavy rare earth element is higher than these of crystal grain phase and second R2T14B type main phase crystal grains, where the concentration of the heavy rare earth element is lower than that in the crystal grain phase.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-188213

(P2000-188213A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08	B
C 2 2 C 19/00		C 2 2 C 19/00	H
38/00	3 0 3	38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平11-292932	(71)出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都港区芝浦一丁目2番1号
(22)出願日	平成11年10月14日(1999. 10. 14)	(72)発明者	内田 公穂 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内
(31)優先権主張番号	特願平10-307841	(72)発明者	川田 常宏 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内
(32)優先日	平成10年10月14日(1998. 10. 14)	(74)代理人	100080012 弁理士 高石 橋馬
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 R-T-B系統結晶型永久磁石

(57)【要約】

【課題】 高いBr及び高い(BH)maxが要求される用途に好適な高性能のR-T-B系統結晶型永久磁石を提供する。

【解決手段】 重量百分率でR: 28~33%、B: 0.5~2%、及び残部実質的にT及び不可避免的不純物からなる組成を有するR-T-B系統結晶型永久磁石(RはYを含む少なくとも一種の希土類元素であって、Dy、Tb及びHoからなる群から選ばれた少なくとも一種の重希土類元素を必ず含み、TはFe又はFeとCoである。)であって、重希土類元素の濃度が結晶粒界相より高い第一のR<sub>1</sub>T<sub>1</sub>B型主相結晶粒と、前記重希土類元素の濃度が結晶粒界相より低い第二のR<sub>2</sub>T<sub>1</sub>B型主相結晶粒とを含有する組織を有するR-T-B系統結晶型永久磁石。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率でR: 28~33%、B: 0.5~2%、及び残部実質的にT及び不可避の不純物からなる組成を有するR-T-B系焼結型永久磁石（RはYを含む少なくとも一種の希土類元素であって、Dy、Tb及びHoからなる群から選ばれた少なくとも一種の重希土類元素を必ず含み、TはFe又はFeとCoである。）であって、前記重希土類元素の濃度が結晶粒界相より高い第一の $R_2T_4$ 、B型主相結晶粒と、前記重希土類元素の濃度が結晶粒界相より低い第二の $R_2T_4$ 、B型主相結晶粒とを含有する組織を有することを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

【請求項2】 請求項1に記載のR-T-B系焼結型永久磁石において、重量百分率で0.01~0.6%の $M_1$ （ただし $M_1$ はNb, Mo, W, V, Ta, Cr, Ti, Zr及びHfからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。）を含有することを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

【請求項3】 請求項1または2に記載のR-T-B系焼結型永久磁石において、重量百分率で0.01~0.3%の $M_2$ （ただし $M_2$ はAl, Ga及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。）を含有することを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のR-T-B系焼結型永久磁石において、重量百分率でRが31%を超えて33%以下であることを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載のR-T-B系焼結型永久磁石において、前記不可避の不純物として、重量百分率で0.6%以下の酸素、0.15%以下の炭素、0.15%以下の窒素、及び0.3%以下のCaを含有することを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

【請求項6】 請求項1~4のいずれかに記載のR-T-B系焼結型永久磁石において、前記不可避の不純物として重量百分率で0.25%以下の酸素、0.15%以下の炭素、0.03%以下の窒素、及び0.3%以下のCaを含有することを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高い保磁力、残留磁束密度及び最大エネルギー積を有するR-T-B系焼結型永久磁石に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】R-T-B系焼結型永久磁石（RはYを含む少なくとも一種の希土類元素であり、TはFe又はFeとCoである。）は、最大エネルギー積でほぼ40MGOeのものが量産されている。R-T-B系焼結型永久磁石の合金組成を調整する手段として、シングル法とブレンド法とがある。

【0003】シングル法は、溶解/鋳造段階でR-T-B系焼結型永久磁石の主成分組成に調整したインゴットを用いて、粉碎、磁界中成形、焼結及び熱処理を行いR-T-B系

焼結型永久磁石を製造する方法であり、得られたR-T-B系焼結型永久磁石は所望の機械加工及び表面処理を施して実用に供される。

【0004】ブレンド法は、組成の異なる2種以上のR-T-B系焼結型永久磁石用合金粉末を最終的に所望のR-T-B系焼結型永久磁石の主成分組成になる配合比で混合した後、必要に応じて粉碎を行い、以後磁界中成形、焼結、熱処理及び表面処理を行いR-T-B系焼結型永久磁石を製造する方法である。

【0005】上記シングル法によれば、保磁力*iH<sub>c</sub>*を高めるのは比較的容易であるが、残留磁束密度*B<sub>r</sub>*及び最大エネルギー積(BH)*max*が低くなり、高い*B<sub>r</sub>*及び高い(BH)*max*が要求される用途には適さないという問題がある。

【0006】また従来のブレンド法の適用例として、R含有量の高いR-T系合金とR含有量の低いR-T-B系合金とを配合してなるR-T-B系焼結型永久磁石（特開平7-122413号）や、Ga, C, OがRリッチ相及びその周辺に偏析しているR-T-B系焼結型永久磁石（特開平9-232121号）が提案されているが、高い*B<sub>r</sub>*及び高い(BH)*max*の用途に好適にするに改良の余地がある。特に磁気特性への影響が大きい主相結晶粒の重希土類元素の最適な濃度分布及びその制御方法については、何も解明されていない。

【0007】従って本発明の目的は、高い*B<sub>r</sub>*及び高い(BH)*max*が要求される用途に好適な高性能のR-T-B系焼結型永久磁石を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、重量百分率でR: 28~33%、B: 0.5~2%、残部実質的にT及び不可避の不純物からなる組成（RはYを含む少なくとも一種の希土類元素であって、Dy、Tb及びHoからなる群から選ばれた少なくとも一種の重希土類元素を必ず含み、TはFe又はFeとCoである。）を有し、前記重希土類元素の濃度が結晶粒界相より高い第一の $R_2T_4$ 、B型主相結晶粒と、前記重希土類元素の濃度が結晶粒界相より低い第二の $R_2T_4$ 、B型主相結晶粒とを含有する組織を有するR-T-B系焼結型永久磁石が、高い*B<sub>r</sub>*及び高い(BH)*max*を示すことを見出し本発明に想到した。

【0009】本発明の好ましい一実施例によるR-T-B系焼結型永久磁石は、重量百分率でR: 28~33%、B: 0.5~2%、 $M_1$ : 0.01~0.6%（ $M_1$ はNb, Mo, W, V, Ta, Cr, Ti, Zr及びHfからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。）、残部実質的にT及び不可避の不純物からなる組成を有する。

【0010】本発明の好ましい別の実施例によるR-T-B系焼結型永久磁石は、重量百分率でR: 28~33%、B: 0.5~2%、 $M_1$ : 0.01~0.6%（ $M_1$ はNb, Mo, W, V, Ta, Cr, Ti, Zr及びHfからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。）、 $M_2$ : 0.01~0.3%（ $M_2$ はAl, Ga及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であ

る。) 残部実質的にT及び不可避免の不純物からなる組成を有する。

【0011】本発明のさらに好ましい実施例によるR-T-B系焼結型永久磁石は、重量百分率でRが31%を超えて33%以下であり、かつ不可避免の不純物として0.6%以下の酸素、0.15%以下の炭素、0.03%以下の窒素、及び0.3%以下のCaを含有する組成を有する。

【0012】本発明のさらに好ましい実施例によるR-T-B系焼結型永久磁石は、重量百分率でRが28~31%であり、かつ不可避免の不純物として0.25%以下の酸素、0.15%以下の炭素、0.15%以下の窒素、及び0.3%以下のCaを含有する組成を有する。

【0013】本発明のR-T-B系焼結型永久磁石は、例えば希土類元素の全量は同じで、重希土類元素(Dy等)/軽希土類元素(Nd, Pr等)の比率が異なる以外は組成が実質的に同じ2種類以上の合金粉末を混合し、磁界中成形、焼結及び熱処理を行い、次いで必要に応じて機械加工、仕上げ加工(バレル加工等)、及び表面処理(Niめっき等)を行なうことより得られる。前記二種類以上の合金粉末の組成及びR-T-B系焼結型永久磁石の最終組成に  
20 応じて、最適の焼結条件を選択し、もって焼結体組織内での重希土類元素(Dy等)の拡散状態を厳密に制御するのが重要である。その結果、 $R_2T_{14}B$ 型主相結晶粒(ほぼ中心部)及び結晶粒界相における重希土類元素(Dy等)の濃度分布に関して、重希土類元素(Dy等)の濃度が結晶粒界相より高い $R_2T_{14}B$ 型主相結晶粒と、重希土類元素(Dy等)の濃度が結晶粒界相より低い $R_2T_{14}B$ 型主相結晶粒とを含有する結晶組織が得られる。

【0014】このような焼結体組織を有するR-T-B系焼結型永久磁石は、シングル法によるR-T-B系焼結型永久磁石に比べて保磁力*iHc*はやや低い、格段に高いBr及び(BH)<sub>max</sub>を有する。これと重希土類元素(Dy等)の濃度分布との相関はまだ十分に明確になっていないが、重希土類元素(Dy等)濃度が結晶粒界相より高い $R_2T_{14}B$ 型主相結晶粒が高いBrの実現に寄与し、重希土類元素(Dy等)濃度が結晶粒界相より低い $R_2T_{14}B$ 型主相結晶粒がシングル法に近い高い*iHc*の実現に寄与しているものと推定される。

【0015】

【発明の実施の形態】[1] R-T-B系焼結型永久磁石

(A)組成

(a)主成分

本発明のR-T-B系焼結型永久磁石の組成は、重量百分率でR 28~33%、B 0.5~2%及びTからなる主成分と不可避免の不純物とからなる。その他に、主成分として、0.01~0.6重量%の $M_1$ (Nb, Mo, W, V, Ta, Cr, Ti, Zr及びHfからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素)及び/又は0.01~0.3重量%の $M_2$ (Al, Ga及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素)を含有するのが好ましい。

【0016】(1) R元素

R元素はYを含む少なくとも一種の希土類元素であって、Dy, Tb及びHoからなる群から選ばれた少なくとも一種の重希土類元素を必ず含む。重希土類元素以外の希土類元素(Yを含む)としては、Nd, Pr, La, Sm, Ce, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Lu及びYが挙げられる。希土類元素Rとして、ミッシュメタルやジジムのよう二種以上の希土類元素の混合物を用いてもよい。

【0017】Rの含有量は28~33重量%である。Rの含有量が28重量%未満であると、実用に耐える高い*iHc*が得られず、また33重量%を超えるとBrの低下が顕著になる。

【0018】重希土類元素の含有量は、0.2~15重量%の範囲内であるのが好ましい。重希土類元素の含有量が0.2重量%未満であると、結晶組織中の重希土類元素の分布による磁気特性の向上効果が不十分である。また重希土類元素の含有量が15重量%を超えると、R-T-B系焼結型永久磁石のBr及び(BH)<sub>max</sub>は大きく低下する。より好ましい重希土類元素の含有量は0.5~13重量%である。

【0019】(2) B

Bの含有量は0.5~2重量%である。Bの含有量が0.5重量%未満であると、実用に耐える高い*iHc*を得るのが困難であり、また2重量%を超えるとBrの低下が顕著になる。

【0020】(3) T元素

T元素はFe単独又はFe+Coである。Coの添加により焼結型永久磁石の耐食性が改善されるとともに、キュリー点が上昇して永久磁石としての耐熱性が向上する。しかしCoの含有量が5重量%を超えるとR-T-B系焼結型永久磁石の磁気特性に有害なFe-Co相が形成され、Brと*iHc*がともに低下する。従ってCo含有量は5重量%以下とする。一方、Co含有量が0.5重量%未満では耐食性の改善効果や耐熱性の向上効果が不十分である。従ってCoを添加する場合、Co含有量を0.5~5重量%とするのが好ましい。

【0021】(4)  $M_1$  元素

$M_1$ はNb, Mo, W, V, Ta, Cr, Ti, Zr及びHfからなる群から選ばれた少なくとも一種の高融点金属元素である。 $M_1$ 元素の存在により、焼結過程において重希土類元素(Dy等)の拡散によって生じる主相結晶粒の過度の成長が抑えられ、シングル法に近い高い*iHc*を安定して得ることができる。しかし、 $M_1$ 元素を過剰に添加すると、逆に主相結晶粒の正常な粒成長が阻害され、Brの低下を招く。よって、 $M_1$ 元素の含有量の上限は0.6重量%である。一方、 $M_1$ 元素の含有量が0.01重量%未満では十分な添加効果が認められない。従って、 $M_1$ 元素の含有量は0.01~0.6重量%であるのが好ましい。

【0022】(5)  $M_2$  元素

$M_2$ はAl, Ga及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一

種の元素である。

【0023】Alの微量添加によってR-T-B系焼結型永久磁石のiHc及び耐食性が改善される。しかしAl含有量が0.3重量%を超えるとBrが大きく低下するのでAl含有量は0.3重量%以下とする。一方、Al含有量が0.01重量%未満ではiHcや耐食性の改善効果が不十分である。

【0024】Gaの微量添加によりR-T-B系焼結型永久磁石のiHcが顕著に向上する。しかしAlと同様に、0.3重量%を超えるとBrが大幅に低下するのでGa含有量は0.3重量%以下とする。また0.01重量%未満ではiHcの意味ある向上効果が認められない。

【0025】Cuの微量添加は焼結体の耐食性の改善とiHcの向上に有効である。しかしAl及びGaと同様に、Cu含有量が0.3重量%を超えるとR-T-B系焼結型永久磁石のBrが大幅に低下し、また0.01%未満では耐食性の改善及びiHcの向上効果が不十分である。

【0026】以上の通り、M<sub>2</sub>元素の含有量は、Al、Ga又はCuのいずれも0.01～0.3重量%とする。

【0027】(b) 不可避的不純物

不可避的不純物としては、酸素、炭素、窒素、カルシウム等が挙げられる。Caは重希土類元素の含有量が異なる二種類以上のR-T-B系合金を還元拡散法（希土類元素の酸化物粉末を還元剤（Ca）で還元し、続いて他の主成分金属との相互拡散により合金粉末を得る方法）により作製した場合に、不可避的不純物として混入する。

【0028】酸素の含有量は0.6重量%以下であるのが好ましく、炭素の含有量は0.15重量%以下であるのが好ましく、窒素の含有量は0.15重量%以下であるのが好ましく、カルシウムの含有量は0.3重量%以下であるのが好ましい。各不可避的不純物の含有量が上記上限を超えると、R-T-B系焼結型永久磁石の磁気特性は低下する。より好ましい不可避的不純物の含有量としては、酸素が0.25重量%以下であり、炭素が0.15重量%以下であり、窒素が0.03重量%以下である。特に好ましい不可避的不純物の含有量は、酸素が0.05～0.25重量%であり、炭素が0.01～0.03%であり、窒素が0.02～0.15%である。

【0029】このような不可避的不純物量を有するR-T-B系焼結型永久磁石の組成の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0030】(i) 重量百分率でRが31%を超えて33%以下であり、酸素が0.6%以下であり、炭素が0.15%以下であり、窒素が0.03%以下であり、Caが0.3%以下である組成。例えば乾式成形法の採用により、酸素を0.25～0.6%、炭素を0.01～0.15%、窒素を0.005～0.03%にすることができる。

【0031】(ii) 重量百分率でRが28～31%であり、酸素が0.25%以下であり、炭素が0.15%以下であり、窒素が0.15%以下であり、Caが0.3%以下である組成。例えば湿式成形法の採用により、酸素を0.05～0.25重量%、炭素を0.01～0.15%、窒素を0.02～0.15%にすることが

できる。

【0032】(B) 組織

本発明のR-T-B系焼結型永久磁石の結晶組織はR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒と結晶粒界相を有し、前記R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒は少なくとも、(i)重希土類元素の濃度が結晶粒界相より高い第一のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒と、(ii)重希土類元素の濃度が結晶粒界相より低い第二のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒とを含有する。前記R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒はさらに(iii)重希土類元素の濃度が結晶粒界相とほぼ等しい第三の主相結晶粒を含有しても良い。ここでR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒における重希土類元素の濃度はR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒のほぼ中心部（芯部）において測定したものであり、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒の芯部とは結晶粒界から1.0μm以上入り込んだ領域をいう。重希土類元素としてはDyが好ましいが、Tb及び／又はHo、又はそれらとDyとの混合物であっても良い。

【0033】撮影した結晶組織の断面写真においてR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒の総個数を100%として、第一のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒の個数の比率は1～35%であり、第二のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒の個数の比率は3～55%であり、第三のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒の個数の比率は96～10%であるのが好ましい。第一～第三のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒の個数の比率が上記範囲外であると、R-T-B系焼結型永久磁石は高い保磁力iHc、残留磁束密度Br及び最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>を有するのが困難である。より好ましくは、第一のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒の個数の比率が3～30%であり、第二のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒の個数の比率が10～45%であり、第三のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型主相結晶粒の個数の比率が87～25%である。

【0034】[2] 製造方法

上記組織を有する本発明のR-T-B系焼結型永久磁石を製造するには、例えばDy等の重希土類元素の含有量が異なる二種類以上のR-T-B系合金粉末を混合するいわゆるブレンド法を採用する。この場合、各R-T-B系合金粉末の組成は、R元素の合計量が各合金粉末で同じになるようにする。例えばNd+Dyの場合、後述の実施例1に示すように、一方の合金粉末を29.0%Nd+1.0%Dyとし、他方の合金粉末を15.0%Nd+15.0%Dyとする。R元素以外の元素については、各合金粉末が実質的に同じであるのが好ましいが、M<sub>2</sub>及び／又はM<sub>2</sub>の含有量に若干の差があっても良い。

【0035】例えば二種類の合金粉末を混合する場合、両者のR元素の合計量を同じにするとともに、第一の合金粉末中における重希土類元素の含有量を0～10重量%とし、第二の合金粉末中における重希土類元素の含有量を10重量%超40重量%以下とする。この場合、第一の合金粉末／第二の合金粉末の配合比を重量で70/30～95/5とするのが好ましく、80/20～90/10とするのがより好ましい。これは、第一の合金粉末と第二の合金粉末との間の重希土類元素の含有量の差が大きくなるほど、第

一の合金粉末と第二の合金粉末との間の微粉碎性（微粉の粒径分布）の差異が大きくなり、最終的に得られるR-T-B系焼結型永久磁石の主相結晶粒の粒径分布が幅広くなり、磁化の強さ（ $4\pi I$ ）-磁界の強さ（H）の関係を示す減磁曲線の角形性及び（BH）maxの劣化を招来するからである。

【0036】R-T-B系合金粉末の微粉碎は、不活性ガスを媒体とするジェットミル等の乾式粉碎法又はボールミル等の湿式粉碎法により行うことができる。高い磁気特性を得るために、実質的に酸素を含有しない（濃度：体積比で1000ppm以下）不活性ガス雰囲気中でジェットミル微粉砕後、大気に触れないようにして不活性ガス雰囲気中から微粉を直接鉱油、合成油、植物油又はそれらの混合油中に回収し、混合物（スラリー）にするのが好ましい。微粉を大気から遮断することにより、酸化及び水分の吸着を抑制することができる。鉱油、合成油又は植物油として、脱油性及び成形性の観点から、分留点が350°C以下のものが好ましく、動粘度は室温において10cSt以下のものがよく、5cSt以下のものがより好ましい。

【0037】本発明の永久磁石を製造するために配合する2種以上のR-T-B系焼結型永久磁石用合金として、日本国特許第2,665,590号、日本国特許第2,745,042号等に例示されている薄板状合金（ストリップキャスト合金）を使用してもよい。この薄板状合金（ストリップキャスト合金）は、本発明の要件を満たす組成を有する合金溶湯を単ロール法、双ロール法又は回転ディスク法等の溶湯急冷法により急冷、凝固してなり、ほぼ柱状結晶の均質な組織を有し、かつ前記柱状結晶の短軸方向の平均結晶粒径が3～20μmである。高いBr及び（BH）maxを得るためには、薄板状合金を不活性ガス（Ar等）雰囲気中で900～1200°C×1～10時間加熱後室温まで冷却する均質化熱処理を行った後、粉碎するのが好ましい。

【0038】混合物（スラリー）を用いて、所望の成形装置により磁界中で湿式成形することにより成形体を得る。酸化による磁気特性の劣化を抑えるために、成形直後から焼結炉に入れるまでの間、油中又は不活性ガス雰

＊囲気中に保持するのが望ましい。成形は乾式法により行なっても良い。乾式成形法の場合、不活性ガス雰囲気中で乾燥微粉の混合物を磁場でプレス成形する。

【0039】湿式成形体の焼結に際し、常温から焼結温度まで急激に昇温すると、成形体中に残留した鉱油、合成油又は植物油が希土類元素と反応して希土類炭化物を生成し、得られる焼結磁石の磁気特性の劣化を招く。この対策として、温度100～500°C、真空度 $10^{-1}$  Torr以下で30分以上保持する脱油処理を施すのが望ましい。脱油処理により成形体中に残留する鉱油、合成油又は植物油を十分に除去することができる。なお加熱温度は100～500°Cの温度範囲であれば一定である必要はない。また $10^{-1}$  Torr以下の真空度で室温から500°Cまで昇温する間、昇温速度を10°C/分以下、好ましくは5°C/分以下としても、ほぼ同等の脱油効果を得ることができる。

【0040】成形体を不活性ガス雰囲気中で約1000～1200°Cの温度で焼結することにより、R-T-B系焼結型永久磁石を製造する。得られたR-T-B系焼結型永久磁石に所望の機械加工及び表面処理を施す。表面処理としては、Niめっきや電着エポキシ樹脂コーティング等が挙げられる。

【0041】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0042】実施例1

表1の主成分組成を有する溶製合金A及び溶製合金Bをそれぞれ不活性ガス雰囲気中で粗粉碎し、篩分することにより粒径500μm以下の粗粉を得た。合金Aの粗粉87.9kgと合金Bの粗粉12.1kgとをV型混合機に投入して混合し、100kgの混合粗粉を得た。混合粗粉の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd27.3%、Dy2.7%、B1.0%、Nb0.2%、Al0.1%、Co1.0%、Cu0.1%、残部Feであり、この混合粗粉に含有される不純物は、0.15重量%のO、0.01重量%のN、及び0.02重量%のCであった。

【0043】

【表1】

合金	組成（重量%）							
	Nd	Dy	B	Nb	Al	Co	Cu	Fe
A	29.0	1.0	1.0	0.2	0.1	1.0	0.1	残部
B	15.0	15.0	1.0	0.2	0.1	1.0	0.1	残部

【0044】前記混合粗粉を酸素濃度が10ppm以下（体積比）の窒素ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径4.0μmの微粉とした。微粉を窒素ガス雰囲気中で大気と非接触状態で直接鉱油（出光興産（株）製、商品名：出光スーパーゾルPA-30）中に回収し、微粉スラリーを得た。この微粉スラリーを用いて磁界強度10kOe及び成形圧1.0ton/cm<sup>2</sup>の条件で湿式圧縮成形し、得られた成形体を約 $5 \times 10^{-1}$  Torrの真空中で200°Cで1時間加熱して脱油後、引き続き約 $3 \times 10^{-1}$  Torrで1050～1100°C

の温度範囲で各々2時間焼結し、室温まで冷却して焼結体を得た。

【0045】各焼結体に不活性ガス雰囲気中で900°C×2時間と500°C×1時間の熱処理を各1回施した後、室温まで冷却してR-T-B系焼結型永久磁石を得た。20°Cにおいて磁気特性を測定したところ、図1に示す結果を得た。図1から明らかなように、焼結温度を1070～1110°Cとした場合に永久磁石として好ましい磁気特性が得られた。特に焼結温度を1090°Cとした場合に13.8kGのBr、18



kOeの*iHc*及び45.9kOeの(BH)*max*が得られ、焼結温度を1100℃とした場合に13.8kGのBr、17.9kOeの*iHc*、45.7kOeの(BH)*max*が得られ、Br及び(BH)*max*が高かった。

【0046】前記焼結磁石のうち代表的な焼結磁石の組成を分析したところ、重量百分率で主成分はNd: 27.3%、Dy: 2.7%、B: 1.0%、Nb: 0.2%、Al: 0.1%、Co: 1.0%、Cu: 0.1%、残部: Feであり、不可避の不純物は、0.17%のO、0.05%のN、及び0.07%のCであった。

【0047】前記焼結磁石のうち代表的な焼結磁石の断面組織を後述の実施例7と同様にして観察し、主相結晶粒( $R_2T_{14}B$ )内(ほぼ中心部)及び結晶粒界相における重希土類元素(Dy)の濃度を測定した。その結果、 $R_2T_{14}B$ 型主相結晶粒が、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相\*

\*より高い第一の主相結晶粒と、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相より低い第二の主相結晶粒と、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相とほぼ等しい第三の主相結晶粒とから構成されていることが分かった。

#### 【0048】比較例1

表2の主成分組成を有する溶製合金Cを用いた以外は実施例1と同様にして粗粉碎した。この粗粉の組成(重量%)を分析したところ、主成分はNd: 27.3%、Dy: 2.7%、B: 1.0%、Nb: 0.2%、Al: 0.1%、Co: 1.0%、Cu: 0.1%、残部: Feであり、不純物はO: 0.13%、N: 0.08%、C: 0.02%であった。

#### 【0049】

【表2】

合金	組成(重量%)							
	Nd	Dy	B	Nb	Al	Co	Cu	Fe
C	27.3	2.7	1.0	0.2	0.1	1.0	0.1	残部

【0050】この粗粉を用いて実施例1と同様にして微粉碎(平均粒径4.1μm)、スラリー化、磁界中成形、脱油、焼結及び熱処理を行い、シングル法による比較例の焼結型永久磁石を得た。この焼結型永久磁石の組成(重量%)を分析したところ、主成分は、Nd: 27.3%、Dy: 2.7%、B: 1.0%、Nb: 0.2%、Al: 0.1%、Co: 1.0%、Cu: 0.1%、残部: Feであり、不純物は、O: 0.15%、N: 0.04%、C: 0.06%であった。

【0051】20℃において磁気特性を測定した結果を図1に示す。図1より、*iHc*のレベルは19kOe前後と高いが、Brは13.3kG以下、(BH)*max*は42.5MGOe以下であり、実施例1のBr及び(BH)*max*に比べて低いことが分かる。またこの比較例の焼結磁石の断面組織には、重希土類元

※素Dyの濃度が結晶粒界相より高い主相結晶粒は観察されなかった。

#### 【0052】実施例2

表3の主成分組成を有する溶製合金D及び溶製合金Eをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にして粗粉碎した。合金Dの粗粉94kgと合金Eの粗粉6kgとをV型混合機に投入して混合し、100kgの混合粗粉とした。混合粗粉の組成を分析したところ、重量百分率で主成分はNd: 22.4%、Pr: 8.9%、Dy: 1.2%、B: 1.0%、Al: 0.1%、Ga: 0.15%、残部: Feであり、不純物はO: 0.14%、N: 0.01%、C: 0.01%であった。

#### 【0053】

【表3】

合金	組成(重量%)						
	Nd	Pr	Dy	B	Al	Ga	Fe
D	23.2	9.3	—	1.0	0.1	0.15	残部
E	8.9	3.6	20.0	1.0	0.1	0.15	残部

【0054】混合粗粉を酸素濃度が500ppm(体積比)以下の窒素ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径4.1μmの微粉とした。この微粉を用いて磁界強度10kOe、成形圧1.5ton/cm<sup>2</sup>の条件で乾式圧縮成形した。得られた成形体を約3×10<sup>-5</sup>Torrの真空中、1040~1110℃の温度範囲で各々2時間焼結した後、室温まで冷却して焼結体を得た。

【0055】各焼結体に不活性ガス雰囲気中で900℃×3時間と550℃×1時間の熱処理を各1回施した後、室温まで冷却してR-T-B系焼結型永久磁石を得た。20℃で磁気特性を測定したところ、図2に示す結果を得た。図2から、焼結温度を1050~1100℃とした場合に永久磁石として好ましい磁気特性が得られることが分かった。特に焼結温度が1070℃の場合に13.4kGのBr、16.3kOeの*iHc*、及び43.2MGOeの(BH)*max*が得られ、また焼結温度が10

80℃の場合に13.4kGのBr、15.1kOeの*iHc*、及び43.3MGOeの(BH)*max*が得られ、Br及び(BH)*max*が高かった。

【0056】前記焼結磁石のうち代表的な焼結磁石の組成を分析したところ、重量百分率で主成分はNd: 22.4%、Pr: 8.9%、Dy: 1.2%、B: 1.0%、Al: 0.1%、Ga: 0.15%、残部: Feであり、不純物はO: 0.45%、N: 0.02%、C: 0.07%であった。

【0057】前記焼結磁石のうち代表的な焼結磁石の断面組織を後述の実施例7と同様にして主相結晶粒( $R_2T_{14}B$ )内(ほぼ中心部)及び結晶粒界相における重希土類元素(Dy)の濃度を測定した。その結果、 $R_2T_{14}B$ 型主相結晶粒が、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相より高い第一の $R_2T_{14}B$ 型主相結晶粒と、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相より低い第二の $R_2T_{14}B$ 型主相結晶粒と、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相とほぼ等しい第三



の $R_2T_4B$ 型主相結晶粒とから構成されていることが分かった。

#### 【0058】比較例2

表4の主成分組成を有する溶製合金Fを用いた以外は実施例1と同様にして粗粉碎した。粗粉の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 22.4%, Pr: 8.9 \*

合金	組成(重量%)						
	Nd	Pr	Dy	B	Al	Ga	Fe
F	22.4	8.9	1.2	1.0	0.1	0.15	残部

【0060】この粗粉を用いて実施例2と同様にして微粉碎(平均粒径 $4.0\mu m$ )、磁界中成形、焼結及び熱処理を行い、シングル法による比較例の焼結型永久磁石を得た。この磁石の成分を分析したところ、重量百分率で主成分はNd: 22.4%, Pr: 8.9%, Dy: 1.2%, B: 1.0 %, Al: 0.1%, Ga: 0.15%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.43%, N: 0.03%, C: 0.06%であった。

【0061】20°Cで磁気特性を測定した結果を図2に示す。図2から明らかなように、 $iH_c$ のレベルは実施例2に比べてやや高いが、 $B_r$ は12.9kG以下で、 $(BH)_{max}$ は40. 20 1MGoe以下と低かった。またこの比較例の焼結磁石の断面組織には、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相より高い主相結晶粒は観察されなかった。 \*

合金	組成(%)									
	Nd	Pr	Dy	B	Nb	Al	Co	Ga	Cu	Fe
G	22.29	6.21	2.00	0.97	0.35	0.10	2.00	0.08	0.10	残部
H	5.03	1.47	24.00	0.97	—	0.10	2.00	0.08	0.10	残部

【0064】この混合粗粉を用いて実施例1と同様にして微粉碎(平均粒径 $4.2\mu m$ )、スラリー化、磁界中圧縮成形を行った。得られた成形体を約 $5 \times 10^{-1}$  Torrの真空中で200°Cで1時間加熱して脱油し、次いで約 $2 \times 10^{-5}$  Torrの真空中、1060~1130°Cの温度範囲内の各温度で2時間焼結後、室温まで冷却した。得られた各焼結体に不活性ガス雰囲気中で900°C×2時間と500°C×1時間の熱処理を各1回施した後、室温まで冷却してR-T-B系焼結型永久磁石を得た。20°Cにおいて磁気特性を測定した結果を図3に示す。図3から明らかなように、焼結温度を1070~1120°Cとした場合に永久磁石として好ましい磁気特性が得られた。特に焼結温度を1100°Cとした場合に12.7kGの $B_r$ 、25.5kOeの $iH_c$ 及び38.8MGoeの $(BH)_{max}$ が得られ、1110°Cとした場合に12.7kGの $B_r$ 、25.3kOeの $iH_c$ 及び38.6MGoeの $(BH)_{max}$ が得られ、 $B_r$ 及び $(BH)_{max}$ が高かった。

【0065】前記永久磁石のうち代表的な永久磁石の組成を分析したところ、重量百分率で主成分はNd: 19.14 %, Pr: 5.34%, Dy: 6.00%, B: 0.97%, Nb: 0.29 %, Al: 0.10%, Co: 2.00%, Ga: 0.08%, Cu: 0.10 %, 残部Feであり、不純物はO: 0.16%, N: 0.05%, C: 0.

\*, Dy: 1.2%, B: 1.0%, Al: 0.1%, Ga: 0.15%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.14%, N: 0.01%, C: 0.02%であった。

#### 【0059】

【表4】

#### ※【0062】実施例3

表5の主成分組成を有する溶製合金G及び溶製合金Hを用いた以外は実施例1と同様にして粗粉碎した。次に合金Gの粗粉81.8kgと合金Hの粗粉18.2kgとをV型混合機に投入して混合し、100kgの混合粗粉を得た。混合粗粉の組成を分析したところ、重量百分率で主成分はNd: 19.14 %, Pr: 5.34%, Dy: 6.00%, B: 0.97%, Nb: 0.29 %, Al: 0.10%, Co: 2.00%, Ga: 0.08%, Cu: 0.10 %, 残部: Feであり、不純物O: 0.14%, N: 0.01%, C: 0.02%であった。

#### 【0063】

【表5】

07%であった。

30 【0066】焼結温度1100°C及び1110°Cの条件で作製した前記永久磁石の断面組織について、後述の実施例7と同様にして主相結晶粒( $R_2T_4B$ )内(ほぼ中心部)及び結晶粒界相における重希土類元素(Dy)の濃度を測定した。その結果、 $R_2T_4B$ 型主相結晶粒が、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相より高い第一の主相結晶粒と、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相より低い第二の主相結晶粒と、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相とほぼ等しい第三の主相結晶粒とから構成されていることが分かった。

#### 40 【0067】比較例3

表6の主成分組成を有する溶製合金Iを用いた以外は実施例1と同様にして粗粉を得た。この粗粉の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 19.14%, Pr: 5.34%, Dy: 6.00%, B: 0.97%, Nb: 0.29%, Al: 0.10%, Co: 2.00%, Ga: 0.08%, Cu: 0.10%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.12%, N: 0.01%, C: 0.01%であった。

#### 【0068】

【表6】

合金	組成(%)									
	Nd	Pr	Dy	B	Nb	Al	Co	Ga	Cu	Fe
I	19.14	5.34	6.00	0.97	0.29	0.10	2.00	0.08	0.10	残部

【0069】この粗粉を用いた以外は実施例1と同様にして微粉碎（平均粒径 $4.2\mu\text{m}$ ）、スラリー化及び磁界中成形を行った。得られた成形体に対し、実施例3と同条件で脱油、焼結及び熱処理を行い、シングル法による比較例の焼結型永久磁石を得た。この磁石の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 19.14%, Pr: 5.34%, Dy: 6.00%, B: 0.97%, Nb: 0.29%, Al: 0.10%, Co: 2.00%, Ga: 0.08%, Cu: 0.10%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.14%, N: 0.04%, C: 0.06%であった。

【0070】20°Cで磁気特性を測定した結果を図3に示す。図3から明らかなように、iHcのレベルは25kOe前後と高いが、Brは12.2kG以下、(BH)maxは35.7MGOe以下であり、実施例3に比べて低かった。またこの比較例の焼結

\* 結磁石の断面組織において、重希土類元素（Dy）の濃度が結晶粒界相より高い主相結晶粒は観察されなかった。

#### 【0071】比較例4

表7の主成分組成を有する溶製合金J及び溶製合金Kをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にして粗粉碎した。合金Jの粗粉81.8kgと合金Kの粗粉18.2kgとをV型混合機に投入して混合し、100kgの混合粗粉とした。混合粗粉の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 19.14%, Pr: 5.34%, Dy: 6.00%, B: 0.97%, Nb: 0.65%, Al: 0.10%, Co: 2.00%, Ga: 0.08%, Cu: 0.10%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.15%, N: 0.02%, C: 0.02%であった。

#### 【0072】

【表7】

合金	組成(%)									
	Nd	Pr	Dy	B	Nb	Al	Co	Ga	Cu	Fe
J	22.29	6.21	2.00	0.97	0.80	0.10	2.00	0.08	0.10	残部
K	5.03	1.47	24.00	0.97	-	0.10	2.00	0.08	0.10	残部

【0073】この粗粉を用いた以外は実施例1と同様にして微粉碎（平均粒径 $4.1\mu\text{m}$ ）、スラリー化及び磁界中成形を行った。得られた成形体を約 $5 \times 10^{-1}$  Torrの真空中で200°Cで1時間加熱して脱油し、次いで約 $2 \times 10^{-5}$  Torrの真空中で1060~1130°Cの温度範囲内の各温度で2時間焼結後、室温まで冷却した。得られた各焼結体に不活性ガス雰囲気中で900°C×2時間と500°C×1時間の熱処理を各1回施した後、室温まで冷却して、ブレンド法による比較例の焼結型永久磁石を得た。20°Cにおいて磁気特性を測定した結果を図3に示す。図3から明らかなように、焼結温度が1100°Cの場合に12.1kGのBr、25.4kOeのiHc及び35.1MGOeの(BH)maxが得られ、焼結温度が1110°Cの場合に12.1kGのBr、25.2kOeのiHc及び35.0MGOeの(BH)maxが得られ、Br及び(BH)maxは低かった。

【0074】この比較例の焼結磁石の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 19.14%, Pr: 5.34%

%, Dy: 6.00%, B: 0.97%, Nb: 0.65%, Al: 0.10 % ※40

※ %, Co: 2.00%, Ga: 0.08%, Cu: 0.10%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.17%, N: 0.06%, C: 0.06%であった。この比較例の焼結磁石のBr及び(BH)maxが低いのは、Nb含有量が0.65%と高いので、主相結晶粒の焼結時の正常な粒成長が抑制されたためであると考えられる。

#### 【0075】実施例4

表8の主成分組成を有する溶製合金L及び溶製合金Mをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にして粗粉碎した。合金Lの粗粉90.0kgと合金Hの粗粉10.0kgとをV型混合機に投入して混合し、100kgの混合粗粉とした。混合粗粉の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 22.83%, Pr: 6.37%, Dy: 1.30%, B: 1.05%, Mo: 0.13%, Al: 0.10%, 残部Feであり、不純物はO: 0.15%, N: 0.01%, C: 0.02%であった。

#### 【0076】

【表8】

合金	組成(重量%)						
	Nd	Pr	Dy	B	Mo	Al	Fe
L	23.85	6.65	-	1.05	0.15	0.10	残部
M	13.68	3.82	13.00	1.05	-	0.10	残部

【0077】この混合粗粉を用いた以外は実施例1と同様にして、微粉碎（平均粒径 $4.0\mu\text{m}$ ）、スラリー化及び磁界中成形を行った。得られた成形体を約 $5 \times 10^{-1}$  Torrの真空中で200°Cで1時間加熱して脱油し、引き続き約 $2 \times 10^{-5}$  Torrの真空中で1050~1100°Cの温度範囲内

の各温度で2時間焼結後室温まで冷却した。得られた各焼結体に不活性ガス雰囲気中で900°C×2時間と550°C×1時間の熱処理を各1回施した後、室温まで冷却してR-T-B系焼結型永久磁石を得た。20°Cで磁気特性を測定した結果、焼結温度が1060~1090°Cの場合に永久磁石とし

て好ましい磁気特性が得られた。特に焼結温度が1070°Cの場合に13.9kGのBr、15.5kOeのiHc及び46.5MGOeの(BH)maxが得られ、焼結温度が1080°Cの場合に14.0kGのBr、15.3kOeのiHc及び47.2MGOeの(BH)maxが得られ、Br及び(BH)maxが高かった。

【0078】前記永久磁石のうち代表的な永久磁石の組成を分析したところ、重量百分率で主成分組成がNd: 22.83%, Pr: 6.37%, Dy: 1.30%, B: 1.05%, Mo: 0.13%, Al: 0.10%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.18%, N: 0.06%, C: 0.08%であった。

【0079】焼結温度1070°C、1080°Cの条件で作製した前記永久磁石の断面組織について、後述の実施例7と同様にして主相結晶粒( $R_2T_1B$ )内(ほぼ中心部)及び結晶粒界相における重希土類元素(Dy)の濃度を測定した。その結果、 $R_2T_1B$ 型主相結晶粒が、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相より高い第一の主相結晶粒と、重希土\*

\*類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相より低い第二の主相結晶粒と、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相とほぼ等しい第三の主相結晶粒とから構成されていることが分かった。

#### 【0080】実施例5

表9の主成分組成を有する溶製合金N及び溶製合金Oをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にして粗粉碎した。合金Nの粗粉80.0kgと合金Oの粗粉20.0kgとをV型混合機に投入して混合し、100kgの粗粉とした。混合粗粉の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 26.2%, Dy: 5.8%, B: 0.95%, Nb: 0.20%, Al: 0.1%, Co: 2.5%, Cu: 0.15%, Ga: 0.15%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.15%, N: 0.02%, C: 0.02%であった。

#### 【0081】

【表9】

合金	組成 (重量%)								
	Nd	Dy	B	Nb	Al	Co	Cu	Ga	Fe
N	29.0	3.0	0.95	—	0.10	2.50	0.15	0.15	残部
O	15.0	17.0	0.95	1.00	0.10	2.50	0.15	0.15	残部

【0082】混合粗粉を酸素濃度が500ppm以下(体積比)の窒素ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径4.2 $\mu$ mの微粉とした。この微粉を磁界強度10kOe、成形圧1.5ton/cm<sup>2</sup>の条件で乾式圧縮成形した。得られた成形体を約3 $\times 10^{-1}$ Torrの真空中で、1040~1100°Cの温度範囲内の各温度で2時間焼結後室温まで冷却した。

【0083】得られた各焼結体に不活性ガス雰囲気中で900°C $\times$ 3時間と480°C $\times$ 1時間の熱処理を各1回施した後、室温まで冷却してR-T-B系焼結型永久磁石を得た。20°Cで磁気特性を測定したところ、焼結温度を1050~1090°Cとした場合に永久磁石として好ましい磁気特性が得られた。特に焼結温度が1070°Cの時に12.5kGのBr、24.5kOeのiHc及び37.5MGOeの(BH)maxが得られ、焼結温度が1080°Cの時に12.5kGのBr、24.2kOeのiHc及び37.4MGOeの(BH)maxが得られ、Br及び(BH)maxが高かった。前記永久磁石を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 26.2%, Dy: 5.8%, B: 0.95%, Nb: 0.20%, Al: 0.1%, Co: 2.5%, Cu: 0.15%, Ga: 0.15%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.38%, N: 0.03%, C: 0.05%であった。

※

※【0084】焼結温度が1070°C、1080°Cの前記焼結磁石の断面組織について、後述の実施例7と同様にして主相結晶粒( $R_2T_1B$ )内(ほぼ中心部)及び結晶粒界相における重希土類元素(Dy)の濃度を測定した。その結果、 $R_2T_1B$ 型主相結晶粒が、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相より高い第一の主相結晶粒と、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相より低い第二の主相結晶粒と、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相とほぼ等しい第三の主相結晶粒とから構成されていることが分かった。

#### 【0085】実施例6

表10の主成分組成を有する溶製合金P及び溶製合金Qをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にして粗粉碎した。合金Pの粗粉90.0kgと合金Qの粗粉10.0kgとをV型混合機に投入して混合し、100kgの混合粗粉とした。混合粗粉の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 20.6%, Pr: 8.8%, Dy: 2.6%, B: 1.06%, W: 0.18%, Al: 0.05%, Ga: 0.17%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.15%, N: 0.01%, C: 0.01%であった。

#### 【0086】

【表10】

合金	組成 (重量%)							
	Nd	Pr	Dy	B	W	Al	Ga	Fe
P	21.70	9.30	1.00	1.06	0.20	0.05	0.17	残部
Q	10.50	4.50	17.00	1.06	—	0.05	0.17	残部

【0087】混合粗粉を酸素濃度が500ppm以下(体積比)の窒素ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径4.2 $\mu$ mの微粉とした。この微粉を磁界強度10kOe、成形圧1.5ton/cm<sup>2</sup>の条件で乾式圧縮成形した。得られた成

形体を約3 $\times 10^{-1}$ Torrの真空中で、1040~1100°Cの温度範囲内の各温度で2時間焼結後、室温まで冷却した。

【0088】得られた各焼結体に不活性ガス雰囲気中で900°C $\times$ 3時間と550°C $\times$ 1時間の熱処理を各1回施した

後室温まで冷却し、R-T-B系焼結型永久磁石を得た。20℃で磁気特性を測定したところ、焼結温度を1050～1090℃とした場合に永久磁石として好ましい磁気特性が得られた。特に焼結温度が1070℃のときに13.2kGのBr、19.5kOeのiHc及び41.8MGOeの(BH)maxが得られ、焼結温度が1080℃のときに13.2kGのBr、19.3kOeのiHc及び41.7MGOeの(BH)maxが得られ、Br及び(BH)maxが高かった。

【0089】前記永久磁石のうち代表的な永久磁石の組成を分析したところ、重量百分率でNd: 20.6%, Pr: 8.8%, Dy: 2.6%, B: 1.06%, W: 0.18%, Al: 0.05%, Ga: 0.17%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.50%, N: 0.02%, C: 0.06%であった。

【0090】焼結温度1070℃及び1080℃の条件で作製した前記永久磁石の断面組織について、後述の実施例7と同様にして主相結晶粒( $R_2T_{14}B$ )内(ほぼ中心部)及び結晶粒界相における重希土類元素(Dy)の濃度を測定した。その結果、 $R_2T_{14}B$ 型主相結晶粒が、重希土類元素(D\*

\*y)の濃度が結晶粒界相より高い第一の主相結晶粒と、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相より低い第二の主相結晶粒と、重希土類元素(Dy)の濃度が結晶粒界相とはほぼ等しい第三の主相結晶粒とから構成されていることが分かった。

#### 【0091】実施例7

表11の主成分組成を有する溶製合金R及び溶製合金Sを各々用いた以外は実施例1と同様にして粗粉碎した。合金Rの粗粉90.0kgと合金Sの粗粉10.0kgとをV型混合機に投入して混合し、100kgの混合粗粉とした。混合粗粉の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 21.38%, Pr: 7.12%, Dy: 1.50%, B: 1.03%, Al: 0.08%, Co: 2.00%, Ga: 0.08%, Cu: 0.1%, 残部: Feであり、O: 0.14%, N: 0.02%, C: 0.02%であった。

#### 【0092】

【表11】

合金	組成(%)								
	Nd	Pr	Dy	B	Al	Co	Ga	Cu	Fe
R	22.50	7.50	-	1.03	0.08	2.00	0.08	0.10	残部
S	11.25	3.75	15.00	1.03	0.08	2.00	0.08	0.10	残部

【0093】混合粗粉を酸素濃度が10ppm以下(体積比)の窒素ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径4.2μmの微粉とした。得られた微粉を窒素ガス雰囲気中で、大気に触れさせずに直接鋳油(出光興産(株)製、商品名: 出光スーパーゾルPA-30)中に回収した。得られたスラリーを磁界強度10kOe、成形圧1.0ton/cm<sup>2</sup>で圧縮成形した。得られた成形体を約5×10<sup>-1</sup>Torrの真空中で200℃で1時間加熱して脱油し、約3×10<sup>-5</sup>Torrの真空中で1040～1100℃の温度範囲内の各温度で2時間焼結後、室温まで冷却した。

【0094】各焼結体に不活性ガス雰囲気中で900℃×2時間と480℃×1時間の熱処理を各1回施した後、室温まで冷却してR-T-B系焼結型永久磁石を作製した。20℃で磁気特性を測定したところ、焼結温度が1060～1090℃の場合に永久磁石として好ましい磁気特性が得られた。特に焼結温度が1070℃の場合に13.9kGのBr、15kOeのiHc及び46.5MGOeの(BH)maxが得られ、焼結温度が1080℃の場合に14.0kGのBr、14.8kOeのiHc及び47.2MGOeの(BH)maxが得られ、Br及び(BH)maxが高かった。

【0095】前記焼結磁石のうち代表的な焼結磁石を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 21.38%, Pr: 7.12%, Dy: 1.50%, B: 1.03%, Al: 0.08%, Co: 2.00%, Ga: 0.08%, Cu: 0.1%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.16%, N: 0.06%, C: 0.06%であった。

【0096】前記焼結磁石のうち代表的な焼結磁石の断面組織を、EPMA(Electron Probe Micro-Analyzer; JEOL製、型式JXA-8800)を用いて、下記の条件で分析した。

加速電圧: 15kV、

試料吸収電流: 約4×10<sup>-8</sup>A、

1分析点当たりのX線取り込み時間(計数時間): 10msec、

分析点数: 縦(X)方向及び横(Y)方向がともに400点、

X及びY方向の各分析点の間隔: 0.12μm、

面分析のエリア: 0.12μm×400点=48μmの矩形範囲、

【0097】上記条件でビームを最小スポットに絞り照射することにより、Dy、Nd及びPrの濃度分布を測定した。Dy、Nd及びPrの分析に用いた分光結晶は高感度型ふっ化リチウム(LiF)であった。本実施例のR-T-B系焼結型永久磁石の結晶組織を図4に概略的に示す。結晶組織は $R_2T_{14}B$ 型主相結晶粒1と結晶粒界相2とを有し、結晶粒界相の3重点2'は黒い領域で示す。また図4の結晶組織におけるDyの濃度分布を図5に示し、Ndの濃度分布を図6(a)に示し、Prの濃度分布を図6(b)に示す。図5、図6(a)、(b)から明らかなように、結晶粒界相ではNd、Dy、Prの分布は実質的に3重点で認められたが、これは3重点のみにNd、Dy、Prが分布しているわけではなく、3重点以外では結晶粒界相が非常に薄いので、Nd、Dy、Prの分布量が非常に少ないからである。

【0098】図4において、結晶粒界相の3重点を形成しているのはR(Nd、Dy、Pr)リッチ相である。図6(a)及び(b)からNd及びPrはほぼ同位置に存在することが分かる。また図5、図6(a)、(b)から、DyはNd及びPrとほぼ同じ結晶粒界相の領域にも存在するが、結晶粒界から

1.0 $\mu$ m以上離れた $R_2T_1$ B型主相結晶粒内の部分（芯部）でも高濃度に存在することが分かった。

【0099】これらの観察結果から、結晶粒界相から主相結晶粒内の中心部に至るDy濃度分布に関し、3種類のDy濃度分布のパターンがあることが分かった。第一のパターンでは、結晶粒界相より主相結晶粒内の芯部の方がDy濃度が高い。第二のパターンでは、結晶粒界相のDy濃度が高く主相結晶粒内の芯部のDy濃度が低い。第三のパターンでは、結晶粒界相から主相結晶粒の中心部に至るDy濃度分布がほぼ均一である。図5において、結晶粒界相より主相結晶粒内の芯部の方がDy濃度が高い第一の主相結晶粒は6個であり、結晶粒界相よりDy濃度が低い第二の主相結晶粒は15個であり、結晶粒界相とほぼ等しいDy濃度を有する第三の主相結晶粒は19個であった。なお図5、図6(a),(b)においてDy、Nd及びPrの濃度分布を評価する際に、顕微鏡観察用試料の作成時に形成されたボイドの影響を考慮した。また図4、図5及び図6(a),(b)は断面組織の一例にすぎず、Dyの濃度分布を決定するには多数の視野における断面組織から求めたデータを平均する必要がある。このように本発明のR-T-B系統結晶型永久磁石は、主相結晶粒及び結晶粒界相において特徴的なDy濃度分布を有する。

【0100】前記永久磁石のうち代表的なものの主相結晶粒の粒径分布を図7に示す。図7の横軸は主相結晶粒の粒径範囲を示し、例えば「9~10 $\mu$ m」は主相結晶粒の粒径範囲が「9 $\mu$ m以上10 $\mu$ m未満」であることを意味する。主相結晶粒の粒径は、光学顕微鏡（型式UFX-I I、株式会社ニコン製）を用いて、永久磁石の任意の断面の写真（倍率1000倍）を撮影し、この断面写真をプラネトン社製の画像処理ソフト（Image Pro. Plus (DOS\*30

\* /))により画像処理した。画像処理で測定した任意の各主相結晶粒の面積を $S_i$ として、さらに各主相結晶粒の断面形状を円と仮定し、各主相結晶粒径 $d_i$ を $(4 \times S_i \div \pi)^{1/2}$ と定義した。縦軸の分布率(%)は、測定した視野における主相結晶粒の総数 $T$ に対する各粒径範囲内にある主相結晶粒の個数 $T_n$ の比率 $[(T_n/T) \times 100\%]$ を示す。

【0101】図7から明らかなように、本発明の永久磁石では、粒径2 $\mu$ m未満の主相結晶粒の分布率が0%であり、かつ16 $\mu$ m以上の主相結晶粒の分布率が5.8%であった。さらに検討した結果、粒径2 $\mu$ m未満の主相結晶粒の分布率が5%未満でかつ16 $\mu$ m以上の主相結晶粒の分布率が10%以下であれば永久磁石として好ましい磁気特性を実現できることが分かった。さらに粒径2 $\mu$ m未満の主相結晶粒の分布率が3%以下でかつ16 $\mu$ m以上の主相結晶粒の分布率が8%以下であるのがより好ましく、粒径2 $\mu$ m未満の主相結晶粒の分布率が0%でかつ16 $\mu$ m以上の主相結晶粒の分布率が6%以下であるのが特に好ましいことが分かった。なお前記主相粒径分布はNb含有量が0.01~0.6%の場合でも実現可能である。

#### 【0102】比較例5

表12の主成分組成を有する溶製合金Tを用いた以外は実施例7と同様にして粗粉碎した。粗粉の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 21.38%, Pr: 7.12%, Dy: 1.50%, B: 1.03%, Nb: 0.70%, Al: 0.08%, Co: 2.00%, Ga: 0.08%, Cu: 0.1%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.15%, N: 0.01%, C: 0.02%であった。

#### 【0103】

【表12】

合金	組成(%)									
	Nd	Pr	Dy	B	Nb	Al	Co	Ga	Cu	Fe
T	21.38	7.12	1.50	1.03	0.70	0.08	2.00	0.08	0.10	残部

【0104】この粗粉を用いて実施例7と同様にして、微粉碎（平均粒径4.1 $\mu$ m）、スラリー化、磁界中成形、脱油、焼結及び熱処理を行い、シングル法による比較例の焼結型永久磁石を得た。この焼結磁石の組成を分析したところ、重量百分率で主成分は、Nd: 21.38%, Pr: 7.12%, Dy: 1.50%, B: 1.03%, Nb: 0.70%, Al: 0.08%, Co: 2.00%, Ga: 0.08%, Cu: 0.1%, 残部: Feであり、不純物はO: 0.17%, N: 0.05%, C: 0.07%であった。

【0105】20℃において磁気特性を測定した結果、 $iH_c$ のレベルは16kOe前後と高いが、Brは13.5kG以下、(BH) $_{max}$ 44.0MGoe以下であり、実施例7に比べて低かった。

【0106】図8はこの焼結磁石の断面組織を概略的に示す。結晶組織中の3はボイドを示し、その他の番号は図4と同じである。図8より、結晶粒界相から主相結晶粒の中心部までほぼ均一なDy濃度分布と、結晶粒界相の

Dy濃度が高く主相結晶粒内のほぼ中心部のDy濃度が低い分布の2パターンが存在することが確認された。結晶粒界相とほぼ同じDy濃度分布を有する主相結晶粒は31個であり、結晶粒界相よりDy濃度が低い主相結晶粒は15個であった。しかし結晶粒界相より主相結晶粒内のほぼ中心部のDy濃度が高い分布は観察されなかった。

【0107】この比較例の焼結磁石の主相結晶粒径分布を実施例7と同様にして評価した結果を図9に示す。図9から明らかなように、この焼結磁石では粒径1 $\mu$ m以上2 $\mu$ m未満の主相結晶粒の分布率が12.5%であり、かつ図7の分布に比べて全体的に小粒径側に主相結晶粒径分布が大きくシフトしていて、主相結晶粒が十分粒成長していない。このため実施例7に比べてBr及び(BH) $_{max}$ が低いと判断される。

【0108】上記実施例では重希土類元素がDyの場合に記載したが、Tb又はHoの場合も、Dyの場合とほぼ同様

に、芯部において結晶粒界相よりTb又はHoの濃度が高い主相結晶粒を有し、上記実施例と同様に高いBr及び(BH)maxを有するR-T-B系焼結型永久磁石を得ることができる。

【0109】上記実施例では、同じR含有量でかつR元素を構成するDy、Nd等の比率のみが異なる以外は他の主成分が一致する2種のR-T-B系合金粉末、又は同じR含有量でかつR元素を構成するDy、Nd等の比率及びFeの一部を高融点金属元素(Nb等)で置換した以外は他の主成分が一致する2種のR-T-B系合金粉末を用いて混合することにより、特徴あるDy濃度分布を有する主相結晶粒を有し、かつ高いBr及び(BH)maxの用途に好適な主相結晶粒径分布を有するR-T-B系焼結型永久磁石を安定に得ることができた。本発明では前記R-T-B系合金粉末として、3種以上のR-T-B系合金粉末を用いてもよい。またこれらR-T-B系合金粉末の混合は微粉段階で行ってもよい。

【0110】上記実施例のR-T-B系焼結型永久磁石に各種の表面処理(Niめっき及び/又は電着エポキシ樹脂コーティング等)を施せば、各種の用途(ボイスコイルモータ又はピックアップ等のアクチュエータ、あるいは回転機等)に好適に用いることができる。

#### 【0111】

【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明のR-T-B系焼結型永久磁石は、 $R_2T_4B$ 型主相結晶粒が、重希土類元素(Dy等)濃度が結晶粒界相より高い第一の $R_2T_4B$ 型主相結晶粒と、重希土類元素(Dy等)濃度が結晶粒界相より低い第二の $R_2T_4B$ 型主相結晶粒と、重希土類元素(Dy等)濃度が結晶粒界相とほぼ等しい第三の $R_2T_4B$ 型主相結晶粒とから構成されているので、シングル法により得られたR-T-B系焼結型永久磁石と同程度に高いiHcを有するとともに、より高いBr及び(BH)maxを有する。したがって本発明のR-T-B系焼結型永久磁石は、高いBr及び高 \*

\*い(BH)maxが要求される用途に好適に用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例1のR-T-B系焼結型永久磁石について、焼結温度と磁気特性(Br, iHc)との関係を示すグラフである。

【図2】実施例2及び比較例2のR-T-B系焼結型永久磁石について、焼結温度と磁気特性(Br, iHc)との関係を示すグラフである。

10 【図3】実施例3及び比較例3, 4のR-T-B系焼結型永久磁石について、焼結温度と磁気特性(Br, iHc)との関係を示すグラフである。

【図4】実施例7のR-T-B系焼結型永久磁石の結晶組織を示す概略図である。

【図5】実施例7のR-T-B系焼結型永久磁石の結晶組織におけるDyの濃度分布を示すEPMA写真である。

20 【図6】実施例7のR-T-B系焼結型永久磁石の結晶組織における重希土類元素の濃度分布を示し、(a)は結晶組織におけるNdの濃度分布を示すEPMA写真であり、(d)は結晶組織におけるPrの濃度分布を示すEPMA写真である。

【図7】実施例7のR-T-B系焼結型永久磁石における主相結晶粒の粒径分布を示すグラフである。

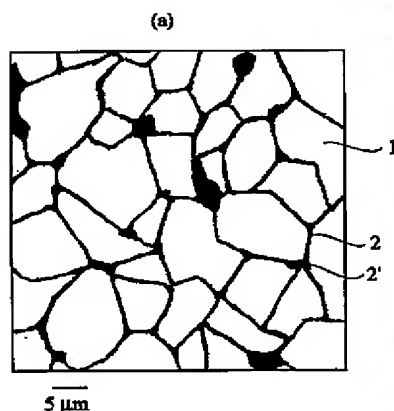
【図8】比較例5のR-T-B系焼結型永久磁石の結晶組織を示す概略図である。

【図9】比較例5のR-T-B系焼結型永久磁石における主相結晶粒の粒径分布を示すグラフである。

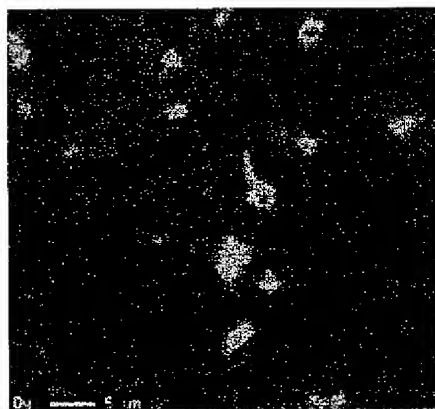
#### 【符号の説明】

- 1・・・ $R_2T_4B$ 型主相結晶粒
- 2・・・結晶粒界相
- 2'・・・三重点
- 3・・・ボイド

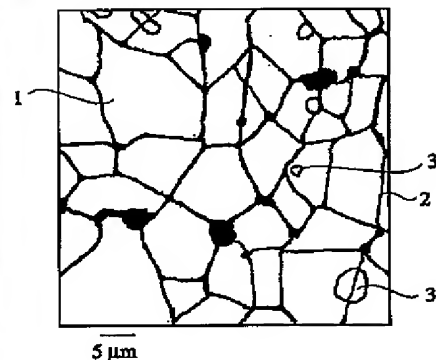
【図4】



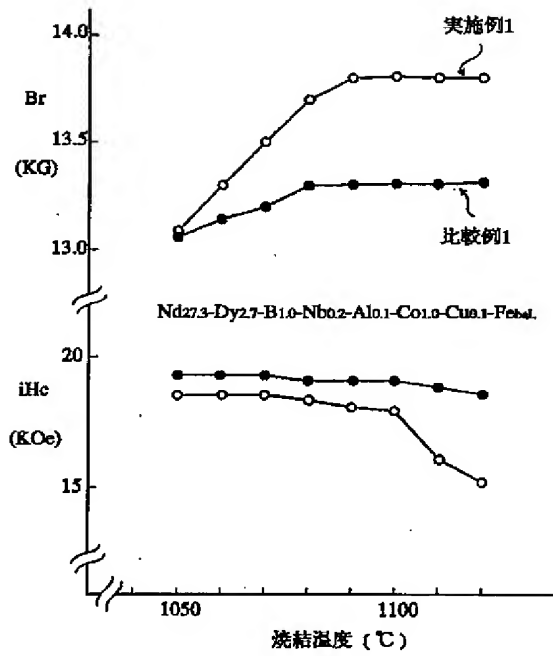
【図5】



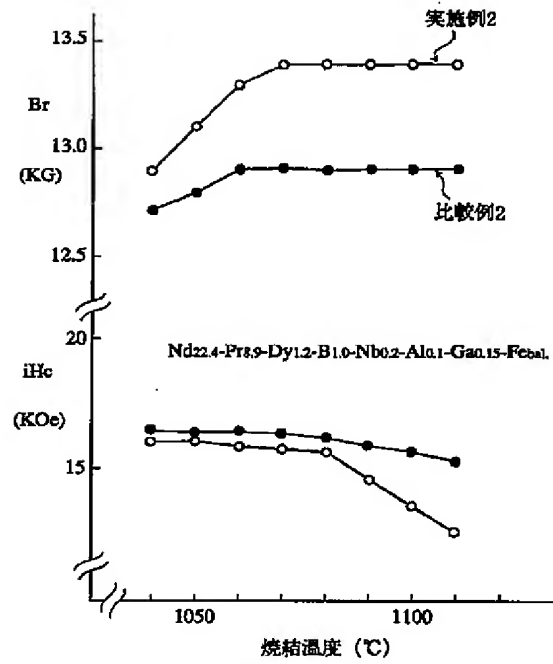
【図8】



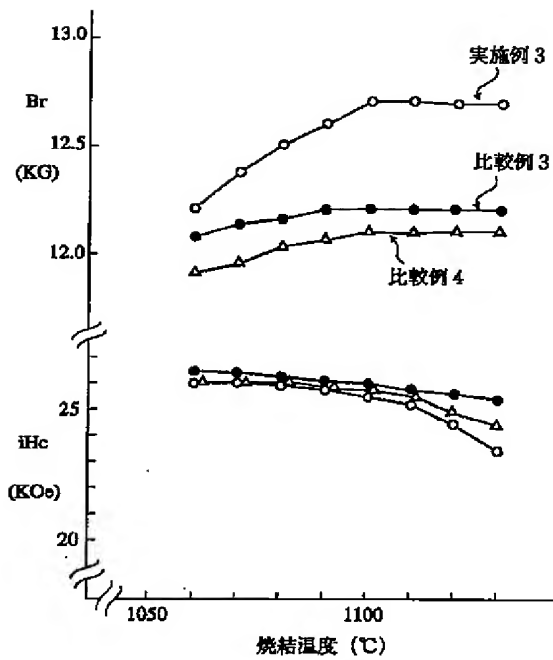
【図1】



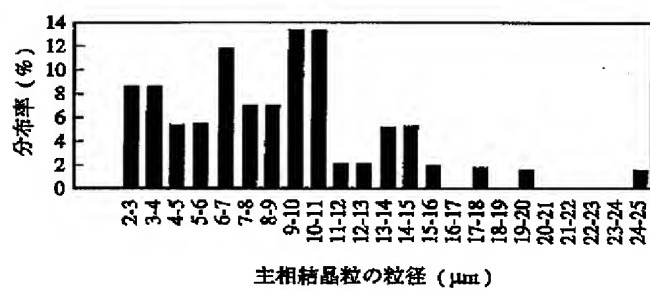
【図2】



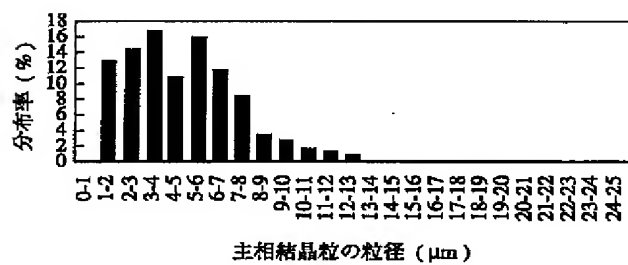
【図3】



【図7】



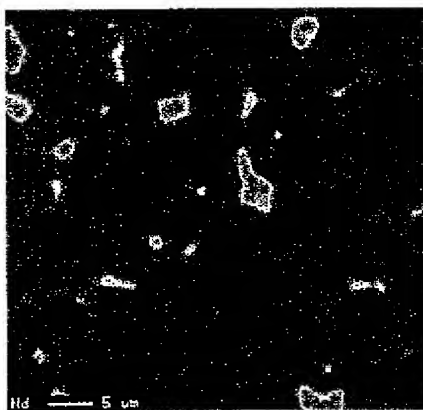
【図9】



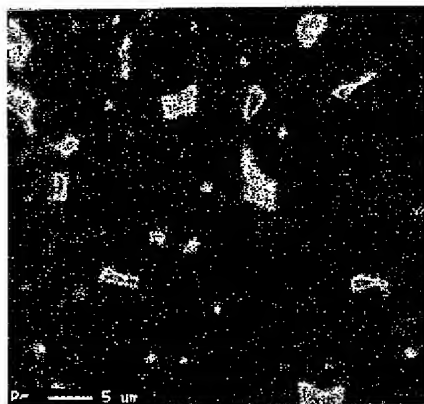


【図6】

(a)



(b)



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成15年7月18日(2003.7.18)

【公開番号】特開2000-188213(P2000-188213A)  
 【公開日】平成12年7月4日(2000.7.4)  
 【年通号数】公開特許公報12-1883  
 【出願番号】特願平11-292932  
 【国際特許分類第7版】

H01F 1/08  
 C22C 19/00  
 38/00 303

H01F 1/053  
 【F1】

H01F 1/08 B  
 C22C 19/00 H  
 38/00 303 D  
 H01F 1/04 H

#### 【手続補正書】

【提出日】平成15年4月11日(2003.4.11)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率でR: 28～33%、B: 0.5～2%、及び残部実質的にT及び不可避的不純物からなる組成を有するR-T-B系焼結型永久磁石(RはYを含む少なくとも一種の希土類元素であって、Dy、Tb及びHoからなる群から選ばれた少なくとも一種の重希土類元素を必ず含み、TはFe又はFeとCoである。)であって、前記重希土類元素の濃度が結晶粒界相より高い第一の $R_2T_4$ 型主相結晶粒と、前記重希土類元素の濃度が結晶粒界相より低い第二の $R_2T_4$ 型主相結晶粒とを含有する組織を有することを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

【請求項2】 請求項1に記載のR-T-B系焼結型永久磁石において、重量百分率で0.01～0.6%の $M_1$ (ただし $M_1$ はNb、Mo、W、V、Ta、Cr、Ti、Zr及びHfからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。)を含有することを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

【請求項3】 請求項1または2に記載のR-T-B系焼結型永久磁石において、重量百分率で0.01～0.3%の $M_2$ (ただし $M_2$ はAl、Ga及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。)を含有することを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のR-T-B

系焼結型永久磁石において、重量百分率でRが31%を超えて33%以下であることを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のR-T-B系焼結型永久磁石において、前記不可避的不純物として、重量百分率で0.6%以下の酸素、0.15%以下の炭素、0.03%以下の窒素、及び0.3%以下のCaを含有することを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載のR-T-B系焼結型永久磁石において、前記不可避的不純物として重量百分率で0.25%以下の酸素、0.15%以下の炭素、0.15%以下の窒素、及び0.3%以下のCaを含有することを特徴とするR-T-B系焼結型永久磁石。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】酸素の含有量は0.6重量%以下であるのが好ましく、炭素の含有量は0.15重量%以下であるのが好ましく、窒素の含有量は0.03重量%以下であるのが好ましく、カルシウムの含有量は0.3重量%以下であるのが好ましい。各不可避的不純物の含有量が上記上限を超えると、R-T-B系焼結型永久磁石の磁気特性は低下する。より好ましい不可避的不純物の含有量としては、酸素が0.25重量%以下であり、炭素が0.15重量%以下であり、窒素が0.15重量%以下である。特に好ましい不可避的不純物の含有量は、酸素が0.05～0.25重量%であり、炭素が0.01～0.03%であり、窒素が0.02～0.15%である。

